Beiträge zur Kenntnis der Haloidverbindungen des zweiwertigen Zinns und ihrer Doppelverbindungen.

Inauguraldissertation

zur Erlangung

der philosophischen Doctorwürde,

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders Universität Erlangen

von

Hans Heubach

aus Deutsch-Eylau W./Pr.

1892.

Seinem lieben Onkel

Rudolf Heubach

in Dankbarkeit

der Verfasser.

Die Haloidverbindungen des zweiwertigen Zinns zeichnen sich aus durch ihre Fähigkeit Doppelsalze zu bilden. Die Angaben in der chemischen Literatur über die Zusammensetzung dieser Doppelsalze sind oft abweichend. Von den Doppelsalzen des Zinnchlorürs sind in der Literatur nur solche mit den Chloriden der Alkalien und Erdalkalien angegeben; über die Existenz oder Möglichkeit anderer Doppelverbindungen, besonders mit den Chloriden der Metalle finden sich keine Angaben. Die Doppelverbindungen des Zinnbromürs waren noch wenig erforscht und nur solche mit Ammoniumbromid und -chlorid dargestellt. Auch über die Herstellung der Doppelsalze des Zinnjodürs finden sich abweichende Angaben.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger habe ich deshalb eine Reihe von Versuchen über jene Verbindungen vorgenommen, deren Resultate den Inhalt der vorliegenden Arbeit bilden.

I. Die Doppelsalze des Zinnchlorürs.

Von den Doppelsalzen des Zinnchlorürs sind in der Literatur folgende erwähnt:

Doppelsalze von Zinnchlorür und Chlorkalium:

$Sn\,Cl_2,\ 2\,KCl$ [1]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,KCl + H_2\,O$ [2]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,KCl + 2\,H_2\,O$ [3]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,KCl + 3\,H_2\,O$ [1]

Doppelsalze von Zinnchlorür und Chlorammonium:

$Sn\,Cl_2,\ 2\,NH_4\,Cl$ [1]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,NH_4\,Cl + H_2\,O$ [2]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,NH_4\,Cl + 2\,H_2\,O$ [3]
$Sn\,Cl_2,\ 2\,NH_4\,Cl + 3\,H_2\,O$ [1]

Nach dem Lehrbuch der anorganischen Chemie von Graham-Otto[1]) sollen ferner noch Doppelsalze des Zinnchlorürs mit Chlorammonium und Chlorkalium von der allgemeinen Formel

$$Sn\,Cl_2,\ 4\,RCl + 3H_2\,O$$

existieren.

Die angestellten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Zinnchlorür und Chlorammonium in molekularen Verhältnissen schieden sich schöne, porzellanweisse Kristalle ab, für welche die Analyse die Formel:

$$Sn\,Cl_2,\ 2\,NH_4\,Cl + 3\,H_2\,O$$

ergab.

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch der Anorg. Chemie. II, 2. V. Aufl. p. 1258. [2]) Poggendorfs Anal. Bd. 94, p. 507. Journ. f. pr. Chem. 65 p. 181. [3]) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie.

1.1664 gr = 0.49725 gr $Sn O_2$ = 0.3908 gr Sn = 33.58 %.
0.3402 gr = 0.565 Ag Cl = 0.1397 gr Cl = 41.11 %.
1.07475 gr = 5.9 cbcm N-Salzs. = 0.1061 gr NH_4 = 9.88 %.
1.05975 gr = 0.1655 gr $H_2 O$ = 15.61 %.

Theorie.

Sn = 33.71 %.
4 Cl = 40.57 „
2 NH_4 = 10.28 „
3 $H_2 O$ = 15.42 „

Wurde zu einer heissen konzentrierten Lösung des Zinnchlorürs festes Ammoniumchlorid gegeben, so schieden sich Kristalle von ähnlicher Form ab, denen die Zusammensetzung

$$Sn Cl_2, 2 NH_4 Cl + H_2 O$$

zukam.

0.565 gr = 0.27 gr Sn O_2 = 0.212 gr Sn = 37.56 %.
„ „ = 1.047 gr Ag Cl = 0.259 gr Cl = 45.75 „
„ „ = 0.03425 gr $H_2 O$ = 6.05 %.

Theorie.

Sn = 37.57 %.
4 Cl = 45.22 „
2 NH_4 = 11.46 „
$H_2 O$ = 5.73 „

Beide Salze sind mit denen von Graham, Apjohn und Rammelsberg beschriebenen identisch. Bei weiterer Konzentration der Mutterlauge des letzten Salzes schieden sich kleine oktaedrische Kristalle aus von der Formel:

$$Sn Cl_4 2 NH_4 Cl,$$

ein Zinnchloriddoppelsalz, das auch Rammelsberg als solches erwähnt[1]).

0.53675 gr = 0.221 gr Sn O_2 = 0.1737 gr Sn = 32.36 %.
0.53675 gr = 1.25 gr Ag Cl = 0.309 gr Cl = 57.63 „

Theorie.

Sn = 32.15 %.
6 Cl = 58.03 „

Ein wasserfreies Doppelsalz und ein solches mit 2 Molekulen Wasser, das Mitscherlich erwähnt, wurde nicht erhalten.

[1]) Journ. f. pr. Chem. Bd. 65, p. 181.

Mit Chlorkalium wurden unter denselben Bedingungen wie beim Chlorammonium Doppelsalze mit Zinnchlorür von analoger Zusammensetzung erhalten.

$Sn\ Cl_2,\ 2\ K\ Cl + 3\ H^2\ O.$

0.487 gr = 0.186 $Sn\ O_2$ = 0.146 gr Sn = 30.02 %.
„ „ = 0.18775 KCl = K 20.18 %.
0.65525 gr = 0.248 gr $Sn\ O_2$ = 0.1949 gr Sn = 29.75 %.
= 0.96 gr Ag. Cl. = 0.2375 gr Cl = 36.24 „
2.0055 gr = 0.2725 gr $H_2\ O$ = 13.58 %.

Theorie.
Sn = 30.10 %.
2 K = 19.89 „
4 Cl = 36.22 %.
3 $H_2\ O$ = 13.77 „

$Sn\ Cl_2,\ 2\ KCl + H_2\ O$

0.7475 gr = 1.2285 Ag Cl = 0.3035 Cl = 40.61 %.
0.9515 gr = 0.0495 gr $H_2\ O$ = 5.2 „

Theorie.
Sn = 33.14 %.
4 Cl = 39.66 „
2 K = 21.91 „

Theorie.
$H_2\ O$ = 5.06 „

Die anderen oben erwähnten Doppelverbindungen wurden nicht erhalten. In Graham-Otto's Lehrbuch der Anorganischen Chemie V. Aufl., Bd. II, 2 findet sich noch die Angabe, dass Poggiale auch Zinnchlorür-Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $Sn\ Cl_2,\ 4\ RCl + 3\ H_2\ O$ mit den Chloriden der Alkalien erhalten habe. Verwiesen ist dabei auf das Journal für pract. Chemie Bd. 35, p. 329, wo ein deutscher Bericht über verschiedene von Poggiale in den Compt. rend. von 1845 beschriebene Doppelsalze enthalten ist. Die Formeln derselben sind folgendermassen geschrieben:

Zinnchlorür-Salmiak $2\ N_2\ H_6,\ H_2\ Cl_6 + Sn\ Cl_2 + 3\ H_2\ O$
Zinnchlorür-Chlorkalium $2\ K\ Cl_2 + Sn\ Cl_2 + 3\ H_2\ O$

Poggiale selbst schreibt die Formeln in der Originalabhandlung:

$Sn\,Cl;\ 2\,NH_3,\ HCl + 3\,H\,O$
$Sn\,Cl;\ 2\,KCl + 3\,H\,O$

Diese Formeln entsprechen offenbar den oben erwähnten $Sn\,Cl_2;\ 2\,KCl + 3\,H_2\,O$
$Sn\,Cl_2;\ 2\,NH_4\,Cl + 3\,H_2\,O$
und die Salze sind identisch. Die Angabe von dem Vorhandensein von Doppelsalzen nach der Formel: $Sn\,Cl_2$, $4\,RCl + 3\,H_2\,O$ beruht daher offenbar auf einem Irrtum, der sich durch eine falsche Auffassung der alten Schreibweise im Journal für praktische Chemie in Graham-Otto's Lehrbuch eingeschlichen hat.

Doppelsalze mit Chlornatrium und Zinnchlorür konnten nicht erhalten werden.

Aus den stark konzentrierten, in molekularen Verhältnissen gemischten Lösungen schieden sich zunächst immer Kristalle von Chlornatrium ab. Aus der Mutterlauge liess sich weder durch Konzentration noch durch Verdampfen bis zur Trockne eine einheitlich kristallinische Masse erhalten.

Mit Lithiumchlorid liess sich keine kristallinische Masse von konstanter Zusammensetzung erhalten. Der Zinngehalt schwankte zwischen 1 bis 26 Procent.

Von den Chloriden der Erdalkalien bilden nach Poggiale[1]) Bariumchlorid und Strontiumchlorid Doppelsalze mit Zinnchlorür von der Formel:

$Sn\,Cl_2;\ Ba\,Cl_2 + 4\,H_2\,O$
$Sn\,Cl_2;\ Sr\,Cl_2 + 4\,H_2\,O$

Es gelang jedoch nicht Salze von dieser Zusammensetzung zu erhalten, da sich bei starker Konzentration der Lösungen die Chloride der Erdalkalien immer zuerst abschieden.

Mit Chlorcalcium wurden weder bei starkem Eindampfen auf dem Wasserbade, noch unter dem Exsikkator über Schwefelsäure, noch bei starker Winterkälte kristallinische Ausscheidungen gewonnen.

Von den Chloriden der Magnesiumgruppe gelang es nur mit Magnesiumchlorid selbst ein Doppelsalz von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

---

[1]) Compt. rend. 1845.

Die molekulare Mengen enthaltende Lösung des Zinnchlorürs und Chlormagnesiums wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt, bis sich Ausscheidungen zeigten und dann längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure gelassen. Das Ganze erstarrte zu einer breiigen Masse, die auf Thontellern im Exsikkator getrocknet wurde. An der Luft zog das Salz, das einmal in prismatischen Nadeln, ein zweites Mal in weissen Blättchen erhalten wurde, begierig Feuchtigkeit an und zerfloss, so dass sich für eine genaue Analyse, besonders für das Wägen Schwierigkeiten ergaben. Dem Salz kommt nach der Analyse folgende Formel zu:

$$Sn\,Cl_2;\ Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O.$$

Theorie.

Sn = 30.35 %
Mg = 6.12 „
Cl = 36.22 „
6 H_2O = 27.55 „

Die Analyse ergab:

I. 0.518 gr = 0.192 Sn O_2 = 0.15185 Sn = 29.31 % Sn
„ „ = 0.1256 gr $Mg_2\,P_2\,O_7$ = 5.25 % Mg.
0.16975 = 0.24275 gr Ag Cl = 0.0598 Cl = 35.25 % Cl

II. 0.365 gr = 0.1465 gr Sn O_2 = 0.11487 gr Sn = 31.68 % Sn.
„ „ = 0.0863 $Mg_2\,P_2\,O_7$ = 0.01865 Mg = 5.11 % Mg.
0.26225 gr = 0.3744 Ag Cl = 0.09248 Cl = 35.26 %.

III. 0.4843 gr = 0.195 gr Sn O_2 = 0.1534 Sn = 31.68 % Sn.
„ „ = 0.1183 $Mg_2\,P_2\,O_7$ = 0.255 Mg = 5.28 % Mg.
0.15725 gr = 0.23015 gr Ag Cl = 0.05687 gr Cl = 36.16 % Cl.

Mit den Chloriden des Zinks und Cadmiums konnten keine Doppelsalze erhalten werden. Die Lösung von Zinnchlorür und Zinkchlorid schied stark konzentriert im Exsikkator über Schwefelsäure nur Nadeln von Zinnchlorür aus, die Spuren von Zinkchlorid enthielten. Die Lösung von Zinnchlorür und Cadmiumchlorid schied bei derselben Behandlung feine Nadeln von Cadmiumchlorid aus, die wechselnde Mengen von Zinn-

chlorür enthielten. (Sn Gehalt 4—8%, Cd Gehalt 53 %, 52.03% Cd Cl_2 + 2 H_2O verlangt 51.14%.)

Mit Aluminiumchlorid gelang es nicht, Doppelsalze zu erzielen. Die Lösung der Salze wurde bis zur breiigen Konsistenz eingedampft und die Masse auf Thontellern im Exsikkator getrocknet und von der Mutterlauge befreit. Die trockne Masse erwies sich als Aluminiumchlorid dem 1—2% Zinn und zwar anscheinend als Chlorid beigemengt waren, da aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gelbes Zinnsulfid ausfiel, wasauf eine Oxydation des Zinnchlorürs schliessen lässt. (Al-Gehalt = 11. 12 u. 11.72 % Al_2Cl_6 + 12 H_2O verlangt 11.62 % Al.)

Lösungen von Zinnchlorür und Eisenchlorür schieden schöne Kristalle von fasst reinem Eisenchlorür aus. (Sn-Gehalt = 2.73% Fe-Gehalt = 25.27% Fe Cl_2 + 4 H_2O = 28.14% Fl.)

Lösungen von Zinnchlorür und Manganchlorür schieden ebenfalls fast reines Manganchlorür aus. Kristalle, die sich aus Lösungen von Zinnchlorür und Kobalt- oder Nickelchlorür abschieden, erwiesen sich als Kobalt oder Nickelchlorür, das durch Spuren von Zinnchlorür verunreinigt war; die Kristalle liessen sich nur auf Thontellern von der breiigen Mutterlauge befreien.

Die Fähigkeit des Zinnchlorürs Doppelsalze zu bilden, scheint sich also nur auf einige Chloride der Alkalien zu erstrecken; die Doppelsalze mit den Erdalkalien, welche Poggiale erhalten hat, werden in der neuesten Auflage des Lehrbuchs der Chemie von Roscoe und Schorlemmer nicht erwähnt. Das mit Chlormagnesium erhaltene Doppelsalz zeigt eine Zusammensetzung, die von der der anderen Doppelsalze des Zinnchlorürs durch ihren Wassergehalt bedeutend abweicht. Es gehört zu jener Klasse von Doppelsalzen, die Magnesiumchlorid z. B. mit den Alkalien bildet: $MgCl_2$, 2 KCl + 6 H_2O.

Das in den Kristallen des Zinnchlorür — Magnesiumchlorids enthaltene Wasser ist ebenso wie bei jenen Doppelsalzen erst bei Temperaturen von über 100° (140 bis 150°) vollständig zu vertreiben. Ein analoges Doppel-

salz des Zinnfluorürs mit Magnesiumfluorür von der Formel $SnFl_2 + MgFl_2 + 6H_2O$ hat Marignac erhalten.[1])

Bei der Analyse der Salze wurde das Zinn gewöhnlich aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür gefällt. Nach längerem Stehen, 24 bis 48 Stunden, liess sich dasselbe bei Anwendung doppelter Filter leicht trennen. Durch Rösten wurde das Sulfür in Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Im Filtrat wurden die Alkalien oder die Metalle nach bekannten Methoden bestimmt.

Beim Schwefelcadmium wurde das Salz mit Salpetersäure eingedampft und mit viel Wasser längere Zeit gekocht. Die abgeschiedene Zinnsäure wurde abfiltriert und im schwach salpetersauren Filtrat das Cadmium durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und als solches auf gewogenem Filter bestimmt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in den Doppelsalzen wurde das Salz mit Magnesia destilliert. Das Destillat wurde in eine gemessene Menge Normalsalzsäure geleitet und der Ueberschuss der Säure mit Normalkali zurücktitriert. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde das Zinn durch Natriumkarbonat in salpetersaurer Lösung gefällt und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Zur Wasserbestimmung wurden die Salze im Luftbade bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

II. Die Doppelsalze des Zinnbromürs.

Krystallisiertes, wasserhaltiges Zinnbromür ist zuerst von Raymann und Preis[2]) durch Auflösen von metallischem Zinn in warmer wässriger Bromwasserstoffsäure erhalten. Sie gaben demselben die Formel $SnBr_2 + H_2O$. Dieses Salz wurde auch erhalten und zwar bei der Einwirkung starker Bromwasserstoffsäure (50 %) auf metallisches Zinn unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis sich Ausscheidungen zeigten.

0.657 gr = 0.3435 SnO_2 = 0,2698 gr Sn = 41,07 %.

Theorie: Sn = 39.86 %, Br_2 = 54.06 %, H_2O = 6.08 %.

Bei einer zweiten Darstellung von Zinnbromür wurde

[1]) Annales de mines XV, 256.

[2]) Liebig's Annalen Bd. 223 p. 324.

eine schwächere Säure (30%) verwendet, die solange mit Zinn in einem Kolben mit Kühlrohr durch direkte Flamme erhitzt wurde, als sich noch eine starke Wasserstoffentwicklung zeigte. Die Lösung wurde vorsichtig verdampft, bis eine Probe derselben beim Erkalten erstarrte. Es schieden sich jetzt beim Erkalten feine Nadeln ab, die von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit und im Exsikkator getrocknet wurden. Sie zeigten beim Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure einen Zinngehalt, welcher der Formel:

$$Sn\,Br_2 + 2\,H_2O$$

entspricht.

0.129 gr = 0.0615 gr $Sn\,O_2$ = 0.0483 gr Sn = 37.47 % Sn.
0.4047 gr = 0.197 gr $Sn\,O_2$ = 0.1535 Sn = 37.93 „ Sn.
0.2945 gr = 0.033 gr H_2O = 11.20 % H_2O.

Theorie:
Sn = 37.58 %.
Br_2 = 50.95 „
$2\,H_2O$ = 11.47 „

Von Doppelsalzen erhielten Raymann und Preis[1]) ein solches mit Ammoniumbromid von der Formel:

$$Sn\,Br_2;\ 2\,NH_4\,Br + H_2O,$$

ferner ein Salz mit Ammoniumchlorid von der Formel:

$$Sn\,Br_2;\ 2\,NH_4\,Cl + H_2O.$$

Bei Anwendung eines Überschusses von Zinnbromür bildeten sich auch Krystalle von der Zusammensetzung:

$$Sn\,Br_2;\ 2\,NH_4\,(Br\,Cl) + H_2O.$$

Das Salz mit Ammoniumchlorid wurde auch erhalten, aber durch Vermischen von Zinnchlorür und Ammoniumbromid in molekularen Verhältnissen.

0.30235 gr = 0.1135 gr $Sn\,O_2$ = 0.0889 gr Sn = 29.4 %
= 0.48575 gr Ag Br + Ag Cl.

Verlust beim Erhitzen im Chlorstrom = 0.06525 gr =
0.275 gr Ag Br = 0.1172 Br = 38.78% Br.
0.21 „ Ag Cl = 0.0519 Cl = 17.18 „ Cl.
0.38825 gr = 0.1425 gr $Sn\,O_2$ = 0.1117 Sn = 28.77 %.

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 223 p. 324.

Theorie:
Sn = 29.17 %
2 NH_4 = 8.93 „
Br_2 = 39.7 „
Cl_2 = 17.62 „
H_2O = 4.46 „

Beim Vermischen von Lösungen von Zinnbromür und Bromkalium schieden sich nach entsprechender Konzentration feine Nadeln von der Zusammensetzung: $Sn Br_2$; 2 K Br + 2 H_2O in geringer Menge ab.

0.195 gr = 0.2613 Ag Br = 0.111 gr Br = 57.03 %
0.125 gr = 0.17 Ag Br = 0.0723 gr Br = 57.87 „
0.22075_2 gr = 0.0145 gr H_2O = 6.56 %.

Theorie:
Sn = 21.37 %.
4 Br = 57.97 „
2 K = 14.13 „
2 H_2O = 6.52 „

Bei weiterer Konzentration abgeschiedene Nadeln zeigten die Zusammensetzung:

$Sn Br_2$, 2 K Br + H_2O.

0.3515 gr = 0.101 gr Sn O_2 = 0.0793 gr Sn = 22.58 %.
0.1315 gr = 0.184 gr Ag Br = 0.0783 gr Br = 59.54 „

Theorie:
Sn = 22.09 %.
Br_4 = 59.92 „
2 K = 14.6 „
H_2O = 3.38 „

Die aus Lösungen von Zinnchlorür und Kaliumbromid auskristallisierenden Salze zeigten, je nachdem ein Überschuss von Kaliumbromid angewandt wurde eine wechselnde Zusammensetzung.

Wurde eine Lösung von Zinnchlorür mit der doppelten molekularen Menge Kaliumbromid (auf 1 $Sn Cl_2$ = 4 K Br) zusammengebracht, so schieden sich zuerst fast reine Kristalle ab von der Zusammensetzung

$Sn Br_2$ + 2 K Br + 2 H_2O

0.137 gr = 0.1895 gr Ag Br = 0.0806 gr = 58.86 % Br
0.118 „ = 0.1625 „ „ „ = 0.0691 „ = 58.59 „ „
Theorie: 57.97 „ „

Bei weiterer Konzentration der Lösungen schieden sich Salze ab, die den von Raymann und Preis erhaltenen Zinnbromür-Ammoniumbromid- und chloridsalzen analog zusammengesetzt sind. Dieselben wurden auch erhalten, wenn Kaliumbromid nur in einfachem molekularen Verhältnis mit Zinnchlorür zusammengebracht wurde.

$Sn Br_2 + 2 K Cl + H_2 O$

0.3612 gr = 0.1207 % $Sn O_2$ = 0.0949 gr = 26.27 % Sn
„ „ = 0.535 gr Ag + Ag Cl = 148.19 % Ag Br + Ag Cl

Theorie:

Sn = 26.51 %.
Cl_2 = 15.95 „
Br_2 = 35.95 „
K_2 = 17.52 „
$H_2 O$ = 4.04 „
Ag Br + Ag Cl = 148.96 „

$Sn Br_2$ (K Br, K Cl) + $H_2 O$

0.146 gr = 0.0456 gr Sn O_2 = 0.0359 gr Sn = 24.58 %
„ „ = 0.2105 Ag Br + Ag Cl = 144.17 „

Theorie:

Sn = 24.10 %.
Cl = 7.25 „
Br_3 = 49.02 „
K_2 = 15.93 „
$H_2 O$ = 3.67 „
Ag Br + Ag Cl = 144.53 „

Lösungen von Zinnbromür und Bromnatrium oder Bromlithium geben keine kristallinischen Ausscheidungen. Lösungen von Zinnbromür und Brombarium schieden bei dreimaliger Konzentration immer nur Kristalle vom Brombarium ab. (Sn-Gehalt = 1.62 u. 1.86 % Ba = 37.74 % u. 37.73 %; $Ba Br_2 + 2 H_2 O$ verlangt 44.14 % Ba.)

Die aus Lösungen von Zinnbromür und Strontiumbromid abgeschiedenen Nadeln erwiesen sich als Strontiumbromid.
(Sr-Gehalt = 23.66 % u. 22.59 %, Br-Gehalt = 46.38 % $Sr Br_2 + 6 H_2 O$ verlangt 24.61 % Sr. u. 45 % Br.)

Bei der Analyse der Zinnbromürsalze wurde das Zinn wieder als Zinnsulfür abgeschieden und als Oxyd gewogen. Bei den Brombestimmungen wurde das Zinn

ebenfalls durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch Zusatz von schwefelsaurer Eisenoxydlösung entfernt und in der salpetersauren Lösung das Brom als Silberbromid gefällt. Der ausgeschiedene Schwefel erwies sich als nicht störend.

III. Zinnjodür.

Zur Darstellung des Zinnjodürs wurden verschiedene Wege eingeschlagen:

Wurde metallisches Zinn mit Jod in einem bedeckten Porzellantiegel erhitzt, so trat beim Schmelzen des Jods eine heftige Reaktion ein, wobei sich ein Teil des Jods verflüchtigte. Es wurde solange erwärmt, bis sich keine Joddämpfe mehr zeigten. Im Tiegel blieb eine schwarze Masse, die schmutzig-gelbes Pulver gab, aber noch metallisches Zinn eingeschlossen hielt. Das Pulver wurde mit Salpetersäure wiederholt eingedampft bis sich alles Jod verflüchtigt hatte und zeigte einen Zinngehalt von 18.56 %.

0.6025 gr = 0.15975 gr Sn O_2 = 18.56 % Sn.

Zinnjodür erfordert 31.76 % Sn.

Zinnjodid 18.88 %.

Zinn und Jod wurden dann in entsprechenden Mengen im geschlossenen Rohr im Luftbade bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt. Die gebildete dunkle Masse gab gleichfalls ein gelbes Pulver, das noch metallisches Zinn enthielt; seine Zusammensetzung war nicht gleichmässig.

0.56075 gr = 0.2073 gr Sn O_2 = 0.1628 gr. Sn = 29.04 % Sn,

0.705 gr = 0.181 gr Sn = 0.142 gr = 20.2 % Sn.

Beim Behandeln von Zinnoxydulhydrat mit Jodwasserstoffsäure schied sich ein gelbes Pulver ab, das sich als Jodid erwies.

0.425 gr = 0.1065 gr Sn O_2 = 0.0834 gr = 19.62% Sn.

Wurde feuchtes Zinnoxydulhydrat mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt, so resultierte ein gelbes Pulver, das nach dem Trocknen einen Gehalt von 27.69% Sn, bei einem zweiten Versuche von 27,18 % Sn zeigte.

1.236 gr = 0.435 gr Sn O_2 = 0.3422 gr Sn = 27.69 % Sn

0.7815 „ = 0.27 „ „ „ = 0.212 „ „ = 27.18 „ „

Beim Lösen von metallischem Zinn in starker Jodwasserstoffsäure wurde ein orangegelbes Pulver erhalten das einen Zinngehalt von 25.61% zeigte und offenbar gelbes Jodid enthielt.

0.639 gr = 0.221 gr SnO_2 = 0.1737 gr = 25.618 gr Sn.

Dünhaupt[1]) vermutet, dass gelbe Kristalle, die er beim Erhitzen von Jodamyl mit Zinn neben gelbroten Kristallen erhielt, eine dimorphe Varietät des Zinnjodürs gewesen seien, ähnlich wie beim Quecksilberjodid.

Als beste Darstellungsmethode erwies sich die Umsetzung von Zinnchlorür mit Jodkalium in heisser konzentrierter Lösung. Das Zinnjodür scheidet sich beim Erkalten in schönen orangefarbenen Nadeln aus, die von der Mutterlauge nach dem Erkalten sofort zu trennen sind, da nach einiger Zeit ein Doppelsalz von Zinnjodür und Kaliumchlorid in schönen gelben Nadeln auskristallisiert. Das Jodkalium darf nur in geringem Überschusse angewandt werden, da sonst leicht Doppelsalzbildung eintritt.

Das Doppelsalz mit Chlorkalium wird durch Wasser zerlegt in das Jodür und das Alkalisalz; das Jodür wird durch Wasser nach kurzer Berührung gleichfalls zersetzt. Eine leichte Löslichkeit, die Boullay angiebt[2]), konnte nicht beobachtet werden. Es ist aber löslich bei Gegenwart von freier Salzsäure. Die Analyse des auf diesem Wege erhaltenen Jodürs ergab einen Zinngehalt von 31.2%, die Theorie verlangt 31.72%.

0.585 gr = 0.2315 gr SnO_2 = 0.1825 gr = 31.2%.

Das Jodür wurde durch Eindämpfen mit Salpetersäure in das Oxyd verwandelt.

Versuche, Doppelsalze mit diesem Zinnjodür und den Jodiden der Alkalien in wässriger Lösung zu erhalten, führten zu keinem Ziel, da stets Zersetzung des Jodürs eintrat. Dagegen gelang die Bildung von Doppelsalzen leicht bei der Umsetzung von Zinnchlorür z. B. mit Jodkalium im Überschuss, d. h. auf ein Molekül $SnCl_2$ = 4 Moleküle KJ, wie dies schon Boullay[2]) gethan hat.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX. 1853 p. 374.
[2]) Annal. chim. phys. (2) Bd. 34 p. 372.

Zusammenstellung der gewonnenen Verbindungen.

Doppelsalze des Zinnchlorürs.

$Sn\,Cl_2,\ 2\,N\,H_4\,Cl + 3\,H_2\,O$
$Sn\,Cl_2,\ 2\,N\,H_4\,Cl + H_2\,O$
$Sn\,Cl_2,\ 2\,K\,Cl + 3\,H_2\,O$
$Sn\,Cl_2,\ 2\,K\,Cl + H_2\,O$
$Sn\,Cl_2,\ Mg\,Cl_2 + 6\,H_2\,O$

Zinnbromür.

$Sn\,Br_2 + H_2\,O$
$Sn\,Br_2 + 2\,H_2\,O$

Doppelsalze des Zinnbromürs.

$Sn\,Br_2,\ 2\,N\,H_4\,Br + H_2\,O$
$Sn\,Br_2,\ 2\,N\,H_4\,Cl + H_2\,O$
$Sn\,Br_2, 2\,N\,H_4(Br\,Cl) + H_2\,O$
$Sn\,Br_2,\ 2\,K\,Br + 2\,H_2\,O$
$Sn\,Br_2,\ 2\,K\,Br + H_2\,O$
$Sn\,Br_2,\ 2\,K\,Cl + H_2\,O$
$Sn\,Br_2, (K\,Br\,K\,Cl) + H_2\,O$

Die Untersuchungen über das Zinnjodür, besonders über das Vorhandensein einer dimorphen Varietät, die auch, wie oben angegeben, von anderer Seite vermutet worden ist[1]), konnten leider nicht zu Ende geführt werden. Ich behalte mir aber eine Vervollständigung nach dieser Richtung vor und werde die Resultate seiner Zeit an anderer Stelle veröffentlichen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX. 1853 p. 374.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen unter Leitung des Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine gütige Unterstützung meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Druck von Wilhelm Dupont, Konitz Wpr.